

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



⑪ Numéro de publication : **0 680 744 A1**

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : 95400788.6

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup> : **A61K 7/06**

㉔ Date de dépôt : 07.04.95

③① Priorité : 05.05.94 FR 9405539

④③ Date de publication de la demande :  
08.11.95 Bulletin 95/45

⑧④ Etats contractants désignés :  
DE ES FR GB IT

⑦① Demandeur : L'OREAL  
14, rue Royale  
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur : Dubief, Claude  
9 rue Edmond Rostand  
F-78150 Le Chesnay (FR)  
Inventeur : Braida-Valerio, Damarys  
9 quai d'Anjou  
F-75004 Paris (FR)

⑦④ Mandataire : Tezier Herman, Béatrice  
L'OREAL,  
90, rue du Général Roguet  
F-92583 Clichy Cédex (FR)

⑤④ Utilisation de flavonoides pour la protection des cheveux.

⑤⑦ La présente invention a pour objet l'utilisation de flavonoïdes pour préserver et/ou renforcer les propriétés mécaniques des cheveux. Elle a également pour objet un procédé de protection des propriétés mécaniques des cheveux.

**EP 0 680 744 A1**

La présente invention a pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique, de flavonoïdes en tant qu'agents protecteurs des propriétés mécaniques de la kératine des cheveux contre les agressions atmosphériques, et en particulier la lumière, et un procédé de protection des cheveux contre lesdites agressions.

Il est bien connu que les cheveux sont sensibilisés ou fragilisés à des degrés divers par l'action des agents atmosphériques et notamment de la lumière, ainsi que par l'action répétée des différents traitements capillaires tels que les permanentes, le défrisage, la teinture, la décoloration. De nombreuses publications divulguent que la lumière naturelle détruit certains aminoacides des cheveux. Ces agressions altérant la fibre capillaire, elles en diminuent les propriétés mécaniques comme la résistance à la traction, la charge à la rupture et l'élasticité, ou leur résistance au gonflement dans un milieu aqueux.

La résistance à la traction peut être mesurée par le palier à 15% d'extension. Le palier à 15% d'extension est la force qu'il faut appliquer à un cheveu mouillé d'une longueur donnée pour l'allonger de façon permanente de 15%. Plus cette force est élevée, plus le cheveu est élastique et résistant.

Pour lutter contre la dégradation mécanique de la kératine des cheveux par la lumière, on a déjà proposé d'utiliser certaines substances susceptibles de filtrer les radiations lumineuses, comme l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy benzophénone-5-sulfonique ou ses sels (FR-A-2 627 085) ou l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidène méthyl) benzène sulfonique ou ses sels (EP-A-329 032) ou encore la lactoferrine (FR-A-2 673 839).

Or, la demanderesse a maintenant découvert, de façon inattendue et surprenante, que les flavonoïdes peuvent également préserver et/ou renforcer les propriétés mécaniques des cheveux, et notamment leur résistance à la traction et leur élasticité, face aux différentes agressions, et en particulier la lumière, susceptibles d'être subies par ces derniers.

On notera que certains flavonoïdes sont connus pour leur utilisation dans la préparation de compositions cosmétiques, à titre d'agents de protection de la peau et/ou de ses phanères contre l'oxygène singulet, tel que cela est décrit dans la demande de brevet FR-A-2 687 752. Toutefois, ce document reste muet sur les effets techniques particuliers qui pourraient être obtenus par application desdits flavonoïdes sur les cheveux, en particulier lorsque ceux-ci sont soumis à des agressions atmosphériques ou par la lumière, ou soumis à l'action répétée de traitements capillaires.

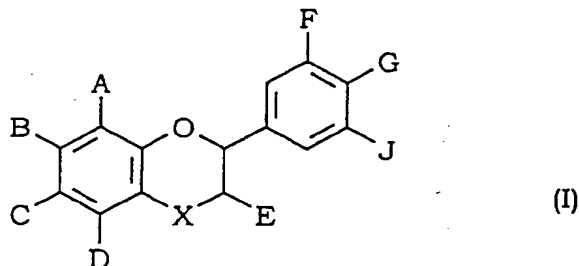
La présente invention a donc pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique, des flavonoïdes en tant qu'agents de protection et/ou de renforcement des propriétés mécaniques des cheveux, et essentiellement de la résistance à la traction, contre les agressions atmosphériques, et en particulier la lumière, et contre les agressions dues à l'action répétée de traitements capillaires, que sont susceptibles de subir ces derniers.

Les flavonoïdes sont des composés qui sont présents dans les tissus végétaux. Ces composés constituent différentes classes chimiques, parmi lesquelles on peut citer les flavanones, les flavones, les flavonols, les dihydroflavonols, les catéchines, les leucoanthocyanidines, les chalcones, les aurones et les dihydrochalcones.

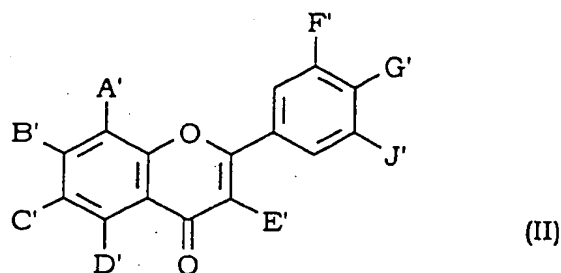
Ces flavonoïdes sont connus et notamment décrits dans "The Flavonoïds" Harborne J.B., Mabry T.J., Helga Mabry, 1975, pages 1 à 45.

Selon l'invention, on utilise de préférence les flavonoïdes choisis parmi les flavanones, les flavones, les flavonols, les dihydroflavonols, les catéchines et les leucoanthocyanidines.

Selon l'invention, on utilise à titre préférentiel les flavonoïdes répondant à la formule générale (I) :

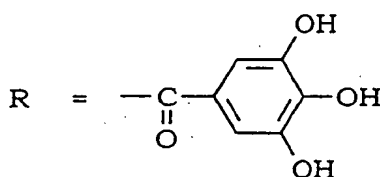


ou (II) :

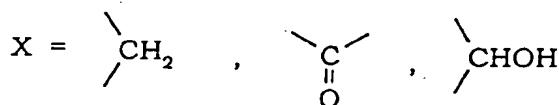


dans lesquelles :

A, B, C et D, indépendamment l'un de l'autre, représentent H ou OH,  
E représente H, OH, ou OR, où R représente :



F, G, J représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou OH; et X représente :



A', C' et D', indépendamment l'un de l'autre, représentent H, OH ou OCH<sub>3</sub>,

E' représente H, OH ou OR', où R' représente un radical d'un sucre,

B', F', G' et J', indépendamment l'un de l'autre, représentent H, OH, OCH<sub>3</sub> ou OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.

De préférence, R' représente le radical 6-O-(6-déoxy-α-L-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl.

Les composés de formule (I) et (II) peuvent être obtenus notamment selon les procédés décrits dans "The Flavonoïds" Harborne J.B., Mabry T.J., Helga Mabry, 1975, pages 1 à 45.

Dans le cadre de la présente invention, les flavonoïdes plus particulièrement préférés sont choisis parmi la taxifoline, la catéchine, l'épicatéchine, l'ériodictyol, la naringénine, la rutine, la troxérutine, la chrysine, la tangerétine, la lutéoline, l'épigallocatechine et le gallate de l'épigallocatechine.

Dans les compositions pour l'utilisation selon l'invention, les composés de formule (I) et (II) sont généralement présents à une concentration comprise entre 0,001 et 10 % en poids et de préférence entre 0,005 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent se présenter sous forme de lotion aqueuse ou hydroalcoolique, monophasique ou polyphasique, de gel monophasique ou polyphasique, d'émulsion, de crème, de dispersion vésiculaire, de mousse, de spray.

Les compositions capillaires peuvent se présenter sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de mousse de coiffage, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Les compositions peuvent par ailleurs contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les tensio-actifs, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les agents anti-mousses, les agents conditionneurs du cheveu tels que des protéines, des vitamines, les agents traitants (agents anti-chute, antipelluculaires), les céramides tels que ceux cités dans EP-A-500 437, les colorants, les agents nacrants, les filtres solaires et notamment les filtres sulfoniques, les parfums, les conservateurs, les agents antimicrobiens, les électrolytes, les agents stabilisants tels que l'acide érythorbique et le métabisulfite de sodium, les agents séquestrants, les agents propulseurs.

Plus précisément, comme corps gras, on peut utiliser une huile ou une cire ou leur mélange, des acides

gras, des alcools gras, des esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acide gras en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>, de la vaseline, de la paraffine, de la lanoline, de la lanoline hydrogénée ou acétylée.

Parmi les huiles, on peut citer les huiles minérales, animales, végétales ou les huiles de synthèse, et notamment l'huile de vaseline, de paraffine, de ricin, de jojoba, de sésame, ainsi que les huiles et les gommes de silicone, les isoparaffines et les huiles fluorées ou perfluorées.

Parmi les cires, on peut citer les cires animales, végétales, minérales ou de synthèse, et notamment les cires d'abeilles, de Candelila, les ozokérites, les cires microcristallines ainsi que les cires et résines de silicone.

Parmi les solvants organiques usuellement utilisés dans les compositions cosmétiques, on peut citer plus précisément les mono-alcools ou polyalcools inférieurs en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> comme l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylène-glycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol.

Les agents épaississants peuvent être choisis notamment parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés celluloseux tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de guar ou ses dérivés, la gomme de xanthane, les scléroglycanes, les acides polyacryliques réticulés.

Comme agents tensio-actifs et comme polymères, on peut utiliser tous ceux bien connus de l'état de la technique notamment pour leur utilisation dans des compositions capillaires.

De préférence, les compositions pour l'utilisation selon l'invention, ne contiennent pas d'extrait de ginkgo.

Les compositions peuvent se présenter sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques. Elles sont alors préparées notamment en faisant gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans STANDISH & WATKINS, J. Mol. Biol., 13,238 (1965) ou dans les brevets FR-A-2.315.991 et FR-A-2.416.008 de la demanderesse. Les différents types de procédés de préparation sont décrits dans "Les liposomes en biologie cellulaire et pharmacologie", Edition INSERM/John Libery Eurotext, 1987, pages 6 à 18.

Le pH des compositions selon l'invention est généralement compris entre 3 et 9 et de préférence entre 3 et 6.

Les flavonoïdes peuvent être ajoutés à la composition juste avant l'emploi; ils sont donc, dans ce cas, conditionnés à part des autres ingrédients de la composition.

L'invention a aussi pour objet un procédé de protection des propriétés mécaniques des cheveux contre les agressions atmosphériques, et en particulier contre la lumière, consistant à appliquer sur les cheveux une quantité efficace de flavonoïdes tels que définis ci-dessus, dans un support cosmétiquement acceptable, cette application étant éventuellement suivie d'un rinçage à l'eau.

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples selon l'invention.

### EXEMPLE 1

On a préparé une lotion de soin non rincée de composition suivante :

- épicatéchine 1,04 g
- acétone 20,83 g
- eau qsp 100 g

Cette lotion a été appliquée sur des cheveux fortement décolorés, et on a ensuite mesuré la vitesse de gonflement dans l'eau du cheveu ainsi traité.

La vitesse de gonflement représente la vitesse de pénétration de l'eau dans les cheveux. La variation de cette vitesse, mesurée avant et après un traitement du cheveu, permet de caractériser les effets du traitement appliqué : une augmentation de la vitesse de gonflement caractérise une dégradation des cheveux, alors qu'une diminution de la vitesse de gonflement confirme la pénétration dans les cheveux de molécules de taille suffisamment petites apportées par le traitement appliqué.

Sur un cheveu traité avec la lotion selon l'invention, on a mesuré à l'aide d'un capteur relié à un enregistreur, l'épaisseur initiale E<sub>i</sub> du cheveu. On a déposé ensuite 0, 1 ml d'eau sur le cheveu à l'aide d'une seringue ; le gonflement du cheveu se produit. Le capteur mesure l'épaisseur du cheveu pendant toute la phase de gonflement. A la fin du phénomène, on a mesuré l'épaisseur finale E<sub>f</sub>.

La figure 1 montre la courbe d'enregistrement obtenue après une opération de mesure : elle donne la variation de l'épaisseur (E) du cheveu en fonction du temps (t).

Pour déterminer le temps de gonflement t<sub>g</sub>, on a tracé la pente à l'origine (p) de la courbe ; l'intersection de cette pente avec la droite au niveau de l'épaisseur finale détermine l'instant de la fin du phénomène de gonflement.

La vitesse de gonflement est alors déterminée par la relation :

$$\text{vitesse de gonflement} = (E_f - E_i) / t_g$$

On a comparé la vitesse de gonflement d'un cheveu traité avec la lotion selon l'invention à celle d'un cheveu non traité. On a constaté que la vitesse de gonflement du cheveu traité selon l'invention avait diminué de 49,9 % par rapport à celle du cheveu non traité.

## 5 EXEMPLE 2

On a préparé une lotion de soin non rincée de composition suivante :

- taxifoline 1,04 g
- acétone 20,83 g
- eau qsp 100 g

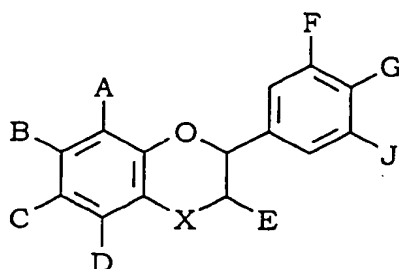
Cette lotion a été appliquée sur des cheveux fortement décolorés et on a mesuré la vitesse de gonflement dans l'eau comme décrit à l'exemple 1. On a constaté que la vitesse de gonflement du cheveu traité selon l'invention avait diminué de 73,4 % par rapport à celle du cheveu non traité.

15

## Revendications

1. Utilisation, dans une composition cosmétique, de flavonoïdes pour préserver et/ou renforcer les propriétés mécaniques des cheveux, et notamment leur résistance à la traction et leur élasticité.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'on préserve et/ou on renforce les propriétés mécaniques des cheveux face aux différentes agressions atmosphériques subies par les cheveux.
3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'on préserve et/ou on renforce les propriétés mécaniques des cheveux face à l'action répétée de traitements capillaires.
4. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'on préserve et/ou on renforce les propriétés mécaniques des cheveux face aux agressions par la lumière.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les flavonoïdes sont choisis parmi les flavanones, les flavones, les flavonols, les dihydroflavonols, les catéchines et les leucoanthocyanidines.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les flavonoïdes sont choisis parmi les composés de formule (I) :

40



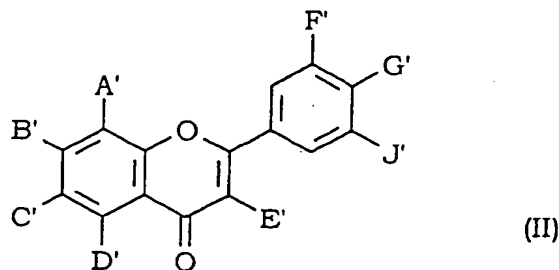
(I)

45

ou (II) :

50

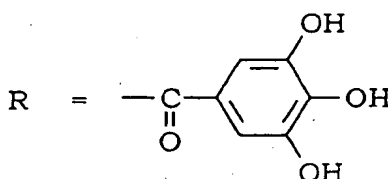
55



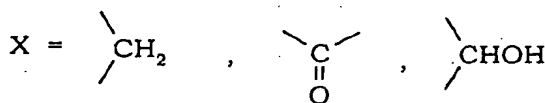
dans lesquelles :

A, B, C et D, indépendamment l'un de l'autre, représentent H ou OH,

E représente H, OH, ou OR, où R représente :



F, G, J représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou OH ; et X représente :



A', C' et D', indépendamment l'un de l'autre, représentent H, OH ou OCH<sub>3</sub>,

E' représente H, OH ou OR', où R' représente un radical d'un sucre,

B', F', G' et J', indépendamment l'un de l'autre, représentent H, OH, OCH<sub>3</sub> ou OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi la taxifoline, la catéchine, l'épicatéchine, l'ériodictyol, la naringénine, l'épigallocatechine et le galate de l'épigallocatechine.
8. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi la rutine, la troxérutine, la chrysine, la tangérétine et la lutéoline.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les flavonoïdes sont présents à une concentration comprise entre 0,001 % et 10 % et de préférence entre 0,005 et 5 % en poids dans un support cosmétiquement acceptable.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition cosmétique contenant les flavonoïdes se présente sous forme de lotion aqueuse ou hydroalcoolique, de gel, de crème, d'émulsion, de dispersion vésiculaire, de mousse, de spray.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition cosmétique contenant les flavonoïdes se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de composition pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de composition à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition

cosmétique contenant les flavonoïdes contient au moins un additif cosmétique.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition cosmétique ne contient pas d'extrait de ginkgo.

14. Procédé de protection des propriétés mécaniques des cheveux contre les agressions atmosphériques caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une quantité efficace de flavonoïdes, dans un support cosmétiquement acceptable.



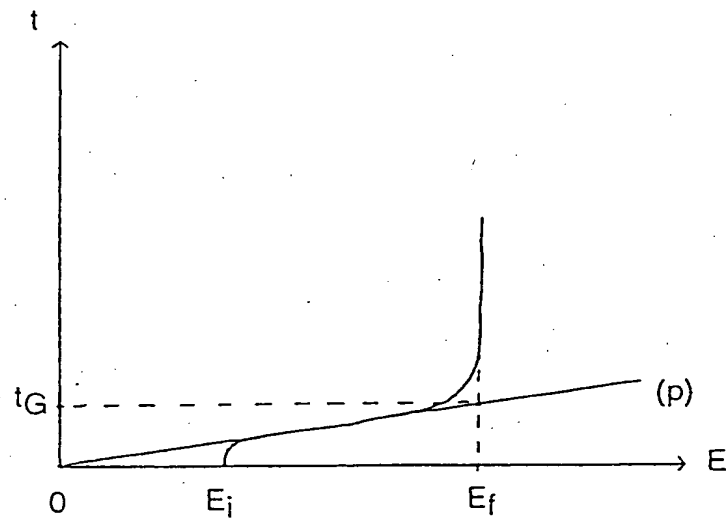


Figure 1



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 95 40 0788

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
10 E	S.T.N., Serveur de bases de données, KARLSRUHE, DE, Fichier Chemical Abstracts, vol 121, n 163714 * résumé * & JP-A-06179611 (DOWA YAKUSHO ) ---	1,4,5, 9-12,14	A61K7/06
5 X	US-A-4 603 046 (GEORGALAS ET AL.)  * exemple 10 * ---	1,4,5, 9-12,14	
1 X,D	FR-A-2 687 572 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1-12,14	
8 X	DATABASE WPI Week 9309, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-071001 & JP-A-5 017 321 (KAWAGUCHI) * abrégé * ---	1-6, 8-12,14	
3 X	FR-A-2 527 927 (KAO CORPORATION) * le document en entier * ---	1-12,14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
3 A	FR-A-2 578 422 (CARIEL ET AL.) * le document en entier * ---	1-12,14	A61K
8 X	DATABASE WPI Week 9434, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-277000 & KR-B-9 308 763 (PACIFIC CHEM IND CO) * abrégé * ---	1,4,5,7, 9-12,14	
3 X	EP-A-0 545 147 (WELLA)  * revendications 1-4,13 * ---	1,4,5, 9-12,14	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 Août 1995	Examinateur Fischer, J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons --- Δ : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 (01.92) (P04C02)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 95 40 0788

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
P,X	WO-A-94 14414 (L'OREAL) * le document en entier * -----	1-12, 14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>10 Août 1995</b>	Examinateur <b>Fischer, J.P.</b>
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 150 (11.92) (P6/C6)

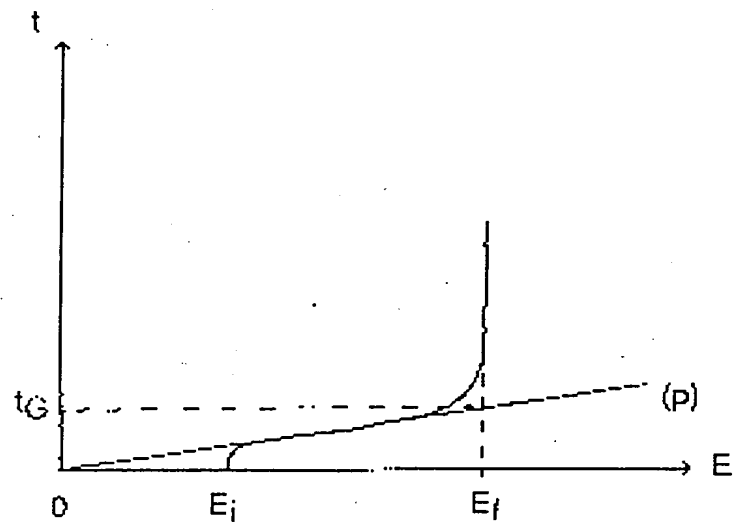


Figure 1